

SEALING COMPOSITION AND SEALANT**Publication number:** WO9708239**Publication date:** 1997-03-06**Inventor:** MOURI JUNSAKU (JP)**Applicant:** MORISEI KAKO CO LTD (JP); MOURI JUNSAKU (JP)**Classification:**

- International: *C08L27/12; C08L27/18; C09K3/10; G02F1/1339; C08L27/00; C09K3/10; G02F1/13; (IPC1-7): C08L27/12; C08L29/10; C08L83/08; C09K3/10; G02F1/13; H01L21/302*

- european: C08L27/12; C08L27/18; C09K3/10D6

Application number: WO 1996JP02406 19960828**Priority number(s):** JP19950222017 19950830**Also published as:**

EP0796896 (A1)

US6172162 (B1)

EP0796896 (B1)

Cited documents:

JP4081609B

JP5063482B

JP2261850

Report a data error here**Abstract of WO9708239**

A sealing composition which can keep strength necessary for a sealant and can be reduced in the content of eluted metals; and a sealant for etching equipment made from this sealing composition. The composition is prepared by blending a fluoroelastomer mainly composed of repeating units derived from a fluoroolefin and a perfluoroalkyl vinyl ether with 5 to 50 % by weight of a fluororesin powder, and the content of eluted metals in the composition after curing is 8 ppb or below.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 27/12, 29/10, 83/08, C09K 3/10, H01L 21/302, G02F 1/13	A1	(11) 国際公開番号 WO97/08239 (43) 国際公開日 1997年3月6日 (06.03.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02406 (22) 国際出願日 1996年8月28日 (28.08.96) (30) 優先権データ 特願平7/222017 1995年8月30日 (30.08.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 森清化工(MORISEI KAKO CO., LTD.)(JP/JP) 〒131 東京都墨田区八広一丁目30番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 毛利準作(MOURI, Junsaku)(JP/JP) 〒131 東京都墨田区八広一丁目30番9号 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 和気 操(WAKI, Misao) 〒511 三重県桑名市囃町625番地 Mie, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: SEALING COMPOSITION AND SEALANT (54) 発明の名称 封止材用組成物および封止材 (57) Abstract A sealing composition which can keep strength necessary for a sealant and can be reduced in the content of eluted metals; and a sealant for etching equipment made from this sealing composition. The composition is prepared by blending a fluoroelastomer mainly composed of repeating units derived from a fluoroolefin and a perfluoroalkyl vinyl ether with 5 to 50 % by weight of a fluororesin powder, and the content of eluted metals in the composition after curing is 8 ppb or below.		

(57) 要約

封止材としての強度を維持するとともに溶出金属分を少なくすることのできる封止材用組成物およびこの封止材用組成物より得られるエッチング装置用封止材に関し、封止材用組成物は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位を主成分とする弗素系弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50重量%配合してなる封止材用組成物であって、この組成物を加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BB	バルバドス	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BE	ベルギー	GB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BF	ブルキナ・ファソ	GE	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GN	グinea	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
CA	カナダ	IL	イスラエル	VA	ヴァチカン共和国	TG	トゴ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KR	大韓民国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
				NZ	ニュー・ジーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

封止材用組成物および封止材

技術分野

本発明は封止材用組成物およびこの組成物を用いた封止材に関し、とくに半導体分野、液晶分野において使用されるエッチング装置に好適な封止材に関する。

背景技術

半導体デバイスの微細化や高集積化および液晶表示装置の大型化や高精細化などに伴い、微細化や高精細化のキーテクノロジーの一つとなるドライエッチングは、微細線幅の加工技術として、また液晶表示装置の薄膜トランジスターの加工技術として、ウエットエッチング技術に代わりますます重要となってきた。

ドライエッチングは、大別して導入したガスに高周波電界を印加して発生するプラズマ中の活性粒子の化学反応のみを利用した反応性プラズマエッチング、電界により加速されたイオンによるスパッタ作用のみを利用した無反応性イオンエッチング、この両者を組合わせた反応性スパッタエッチングなどに分類される。また、これに伴い、エッチング装置は、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、反応性イオンビームエッチング装置、スパッタエッチング装置、イオンビームエッチング装置などが開発されている。また、連続処理プロセスのためのマルチチャンバーシステムも開発されている。

このようなエッチング装置を用いたエッチング工程において、重金属イオンなどによる V_{th} シフト、リーク、コンタクト抵抗増や、Al配線のコロージョン、ポリマー付着などによるコンタミネーションが半導体デバイスや液晶基板の品質を低下させる原因の一つとなっている。また、製品歩留まりも低下させている。

このため半導体デバイスや液晶基板の品質を維持するために定期的に装置の点検補修が行われている。従来、この点検補修の時期はエッチング装置に

用いられているゲートバルブシールや周辺シール材などの封止材により定められることが多かった。すなわち、封止材から溶出する金属イオンが製品歩留まりに大きく影響していた。この傾向は、より減圧度が要求されるイオンエッチング装置において顕著となる。

従来の封止材用組成物として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルおよび硬化部位単量体からなる共重合体（特公平 4-81609号公報）、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物およびフルオロビニルエーテルを含む共重合体（特公平 5-63482号公報）などが知られている。

しかし、これらフルオロアルキルビニルエーテル系共重合体単独を成型した O-リングや周辺シール材などの封止材を上述のエッチング装置に使用すると強度的に問題が発生する。一方、カーボンブラックを配合することにより強度を改善することは可能であるが、封止材が導電性となりプラズマエッチング装置などの場合、クラックが入ってしまうなどの問題が生じる。そこで、次にシリカ粉を充填材とする封止材が検討されたが、金属溶出分、とくにバリウム溶出分が多くエッチング装置の点検補修の時期が極めて短くなり、半導体デバイスや液晶基板の製品歩留まりが向上しないという問題があった。

また、エッチング装置の高性能化に伴い高エネルギーの環境下におかれた封止材が、その初期特性を維持できないという問題があった。

本発明はこのような課題に対処するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、封止材としての強度や高エネルギーの環境下においても初期特性を維持するとともに溶出金属分を極めて少なくすることのできる封止材用組成物を得ることにある。

本発明の他の目的は、強度を維持するとともに溶出金属分が極めて少ないエッチング装置用封止材を得ることにある。

発明の開示

本発明の封止材用組成物は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導された繰り返し単位を主成分とする弗素

系弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50重量%配合してなる封止材用組成物であって、この組成物を加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下であることを特徴とする。

また、上述の弗素系弾性体がテトラフルオロエチレンから誘導された繰り返し単位と、パーフルオロアルキルビニルエーテルから誘導された繰り返し単位と、テトラフルオロエチレンを除いたフルオロオレフィンまたはオレフィンから誘導された繰り返し単位とからなることを特徴とする。

さらに、上述の弗素系樹脂微粉末がポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルコキシとの共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリ弗化ビニルおよびビニリデンフルオライド系共重合体の中から選ばれた少なくとも一つの弗素系樹脂であり、この弗素系樹脂の平均粒子径が 0.2~50 μm であることを特徴とする。

本発明の他の封止材用組成物は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導された繰り返し単位を主成分とする弗素系弾性体 100重量部と、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体およびフルオロシリコン重合体から選ばれた少なくとも一つの重合体 5~200 重量部とを混合してなる弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50 重量%配合してなる。また、該組成物を加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下であることを特徴とする。さらに、弗素系樹脂微粉末が上述の樹脂微粉末であることを特徴とする。

本発明のエッチング装置用封止材は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰り返し単位を主成分とする弗素系弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50重量%配合し、加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下である封止材用組成物を成型して得られることを特徴とする。また、封止材の硬さが 50 ~ 90 ° であることを特徴とする。

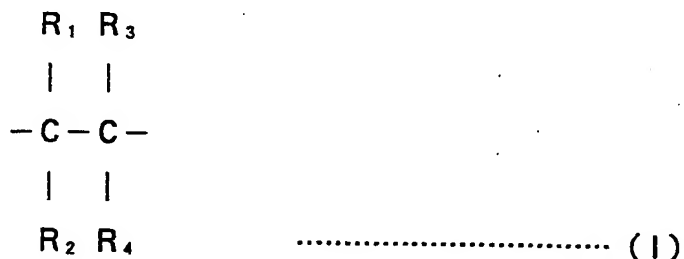
本発明の他のエッチング装置用封止材は、上述の他の封止材用組成物を成型して得られることを特徴とする。また、硬さが 50 ～ 90 °であることを特徴とし、さらに、溶出金属分が 8ppb 以下であることが望ましい。

本発明の封止材用組成物は、従来の無機充填剤を使用しないで上述の配合としたので封止材としての強度を維持するとともに溶出金属分を極めて少なくすることができる。その結果、半導体分野や液晶分野などにおける装置の封止材として使用することにより、ULSIやVLSI、TFTLCD基板などの品質向上に寄与する。

また、本発明のエッチング装置用封止材は、エッチング装置の点検補修の時期が極めて短くなり、半導体デバイスや液晶基板の製品歩留まりが向上する。

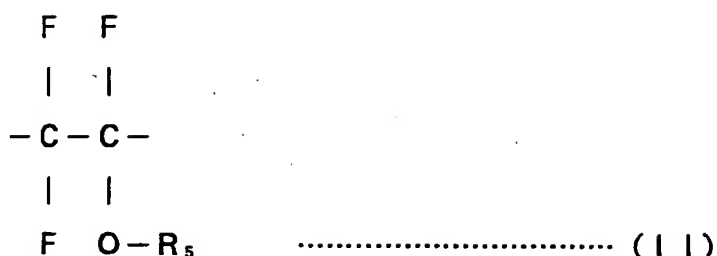
発明を実施するための最良の形態

本発明の封止材用組成物に係る弗素系弾性体は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導された繰返し単位を主成分とするが、フルオロオレフィンから誘導された繰返し単位とは、以下の式(1)で表される。



ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 または R_4 は、水素、弗素、塩素、アルキル基、弗化アルキル基、弗化アルコキシル基の中から選ばれ、少なくとも弗素または弗化アルキル基の一つを含む。これらのなかで R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が全て弗素であるテトラフルオロエチレンが弗素系樹脂と組合わせてエッチング装置用封止材を形成するのにとくに好ましい。

また、パーフルオロアルキルビニルエーテルから誘導された繰返し単位とは、以下の式(11)で表される。



ここで、 R_5 は、炭素数 1~6 のパーフルオロアルキル基、アルキル基、パーフルオロアルキルエーテル基、シアノパーフルオロアルキル基である。なお、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの配合割合は、フルオロオレフィンが 50 ~ 95 モル%、パーフルオロアルキルビニルエーテルが 5 ~ 50 モル%であることが好ましい。

また、弗素系弾性体中に占めるフルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導される繰返し単位を有する弾性体は、合計で少なくとも 40 重量%以上含むことが好ましい。

すなわち、弗素系弾性体は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位のみから構成されていてもよい。この場合、加硫後の溶出金属分をとくに少なくすることができる。

また、弗素系弾性体の耐熱性を向上させたり、高エネルギーの環境下においても初期特性を維持する場合、配合剤として、ラジカル架橋できる弾性体を含むことが好ましい。そのような弾性体としてはビニリデンフルオロライド系、テトラフルオロエチレン/プロピレン系を挙げることができ、また、フルオロシリコーン系弾性体も好ましい例として挙げることができる。

とくに封止材としての上述の特性を向上することのできるラジカル架橋型弾性体としては、ビニリデンフルオロライド系弾性体が好ましい。そのようなビニリデンフルオロライド系弾性体としては、ビニリデンフルオロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体やビニリデンフルオロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体を挙げることができる。また、フルオロシリコーン重合体も上述の特性を向上することのできる弾性体として好適である。

本発明の他の封止材用組成物は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位を有する弗素系弾性体と、

たとえばビニリデンフルオロライド系弾性体とをブレンドすることにより得ることができる。また、フルオロオレフィンと、パーフルオロアルキルビニルエーテルと、たとえばビニリデンフルオロライドと、ヘキサフルオロプロピレンとを共重合させることによっても弗素系弾性体を得ることができる。さらに、フルオロシリコン重合体をブレンドしても、またシロキサン結合を含むモノマーを共重合させてもよい。

ラジカル架橋型弾性体やフルオロシリコン重合体の配合量は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位を有する弗素系弾性体100重量部に対して5~200重量部の範囲で含むことが好ましく、さらに好ましくは5~150重量部の範囲である。また、共重合させて弗素系弾性体とする場合は、上述の配合となるように、単量体を配合する。

このような弗素系弾性体の加硫方法は熱や酸化還元系の存在で容易にパーオキシラジカルを生成する有機過酸化物による加硫が好ましい。また、ジクミルパーオキサイドやベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物などと、トリアリルイソシアヌレートなどの多価アリル化合物や水酸基含有多価アリル化合物とを共用して弗素系弾性体を加硫することもでき、この方法はとくに封止材の硬さが要求される場合に好ましい加硫方法である。

有機過酸化物としては、上述の他に、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ビス(2,4-ジクロルベンゾイル)パーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)- α -ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。

また、多価アリル化合物としては、上述の他に、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート等を挙げることができる。

本発明の封止材用組成物において、弗素系樹脂微粉末とは分子構造中に弗

素を含む高分子体の微粉末であって、金属含有量が極めて少ないものが好ましい。また微粉末の平均粒子径は 0.2～50 μm が好ましい。

弗素系樹脂微粉末の配合割合は加硫後の弾性体、すなわち封止材用組成物全体に対し 5～50重量%の範囲である。この範囲内で封止材としての弾性や硬さを維持すると共に、金属の溶出を抑えることができる。これら微粉末が配合された上述の弗素系弾性体を加硫することによりその強度を高めることができるとともに、金属の溶出によるエッチング装置内を汚染することがないので、半導体デバイスや液晶基板の製品歩留まりを向上させることができる。

本発明の封止材用組成物において、加硫後の溶出金属分とは、表面を超純水にて洗浄した試料を 50 %の弗化水素酸水溶液に 24 $^{\circ}\text{C}$ で 72 時間浸漬後、その浸漬液の 0.6倍液に含まれる金属分をいう。具体的には表面積が約14cm² 程度の封止材を 50 %の弗化水素酸水溶液 1kgに 24 $^{\circ}\text{C}$ で 72 時間浸漬し、その浸漬液600gを分取して測定した場合、その中に含まれる金属分をいう。

加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下であることが好ましく、さらに好ましくはアルミニウム、バリウム、カドミウム、クロム、銅、鉄、マグネシウム、ナトリウム、鉛、ケイ素が 1ppb 以下であることが好ましい。

なお、加硫条件としては、一次加硫が 150～170 $^{\circ}\text{C}$ の加硫温度で 5～30 分の加硫時間、二次加硫が 170～190 $^{\circ}\text{C}$ の加硫温度で 2～8 時間の加硫時間が好適である。

加硫後の溶出金属分を少なく抑えた封止材を用いることにより、エッチング装置の稼働期間を延長することができ、また、半導体デバイスや液晶基板の品質を向上させることができる。

なお、本発明の封止材用組成物は、溶出金属分を抑えることが必要な半導体分野、液晶分野等の製造装置用封止材に使用することができる。例えば、エッチング装置、真空蒸着装置を挙げることができる。これらの中でもとくにエッチング装置用封止材に使用することが好ましい。エッチング装置としては、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、反応性イオンビームエッチング装置、スパッタエッチング装置、イオンビームエッチング装置などに好適に使用することができる。

本発明の封止材用組成物において、テトラフルオロエチレンを除いたフルオロオレフィンまたはオレフィンから誘導された繰返し単位とは、式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が全て弗素であるテトラフルオロエチレンを除いたフルオロオレフィンまたは R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が水素またはアルキル基であるエチレン単位やプロピレン単位をいう。このような繰返し単位を有する弾性体は、フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位を有する弗素系弾性体100重量部に対して5~200重量部の範囲で含むことが、エッチング装置における封止材としての弾性や硬さを維持すると共に、金属の溶出を抑える上で好ましい。

また、弗素系弾性体に配合する樹脂粉末を上述の弗素系樹脂微粉末とし、その平均粒子径を0.5~50 μm とすることにより、封止材としての硬さを維持すると共に、金属の溶出を抑えることができる。

本発明のエッチング装置用封止材において、硬さとはJIS K 6301に準じて測定されるゴム硬度をいう。硬さを50°~90°の範囲にすることにより、封止材のつぶれがなく、エッチング装置を長期間安定して稼働させることができる。

なお、本発明において、エッチング装置用封止材とは、プラズマエッチング装置、イオンエッチング装置などに使用することのできるゲートバルブシールおよび周辺シールをいう。また、シールの形状としては、Oリング状、角リング状、異径リング状、シールパッキン状の形状を挙げることができる。

実施例1

フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位を主成分とする弗素系弾性体として、多価アリル化合物およびパーオキサイドを含有し充填剤を含有しないダイエルパーフロ（ダイキン工業株式会社製商品名）100重量部に、ポリテトラフルオロエチレン（平均粒子径10 μm ）を30重量%秤量し、ゴムロールミルを用いて混合し、加硫金型に入れ、160℃10分間の一次加硫および180℃4時間の二次加硫を施して、表面積14.2 cm^2 の大きさの封止材を得た。

以下に示す方法によって、得られた封止材の溶出金属分を測定した。

- 1) ポリエチレン容器に封止材を入れ、超純水にて 3 回振動させながら洗浄を行い、その後 5% の弗化水素酸水溶液中にて 1 回振動させながら洗浄を行い、再度超純水にて 1 回振動させながら洗浄する。
- 2) この表面を洗浄した封止材を 1 リットルのポリエチレン容器に入れ、50 % の弗化水素酸水溶液に 1 kg に 24 °C で 72 時間浸漬する。
- 3) 封止材を浸漬後の弗化水素酸水溶液を 600 g を分取して、この分取液を 46 倍に濃縮し、白金皿にて水浴上で蒸発乾固し、0.1 規定濃度の硝酸 13 ml を添加して測定試料とした。
- 4) この測定試料を誘導結合型プラズマ (ICP) 発光分析機器にて金属分を測定した。

測定結果を表 1 に示す。

実施例 2

フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰り返し単位を主成分とする弗素系弾性体として、多価アリル化合物およびパーオキサイドを含有し充填剤を含有しないダイエルパーフロ (ダイキン工業株式会社製商品名) 100 重量部とビニリデンフルオロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体 30 重量部とをブレンドしてなる弾性体に、ポリテトラフルオロエチレン (平均粒子径 10 μm) を 30 重量%秤量し、ゴムロールミルを用いて混合し、加硫金型に入れ、160 °C 10 分間の一次加硫および 180 °C 4 時間の二次加硫を施して、表面積 14.2 cm^2 の大きさの封止材を得た。

実施例 3

フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰り返し単位を主成分とする弗素系弾性体として、多価アリル化合物およびパーオキサイドを含有し充填剤を含有しないダイエルパーフロ (ダイキン工業株式会社製商品名) 100 重量部とビニリデンフルオロライドーヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体 30 重量部とをブレンドしてなる弾性体に、ポリテトラフルオロエチレン (平均粒子径 10 μm) を 30 重量%秤量し、ゴムロールミルを用いて混合し、加硫金型に入れ、160 °C 10 分間の一次加硫および 180 °C 4 時間の二次加硫を施して、表面積 14

2cm² の大きさの封止材を得た。

比較例 1 および 2

ポリテトラフルオロエチレンの代わりにカーボンブラックを使用した例を比較例 1 に、シリカ粉を使用した例を比較例 2 にそれぞれ示す。なお、それ以外は実施例と同一条件とした。

溶出金属分の測定結果を表 1 に示す。

表 1

溶出金属	実施例 1	比較例 1	比較例 2	検出限界
アルミニウム (A l)	ND	ND	ND	0.21
バリウム (B a)	ND	ND	24.1	0.05
カドミウム (C a)	ND	ND	ND	0.15
クロム (C r)	ND	ND	ND	0.21
銅 (C u)	ND	ND	ND	0.03
鉄 (F e)	ND	ND	ND	0.11
マグネシウム (M g)	ND	ND	ND	0.01
ナトリウム (N a)	ND	ND	ND	0.81
鉛 (P b)	ND	ND	ND	0.79
ケイ素 (S i)	ND	ND	2.6	0.37

注) ND ; 検出限界以下を表す。

単位 ; ppb

実施例 1 の封止材は、溶出金属分が全て検出限界以下であり優れていた。
また、実施例 1 の封止材をプラズマエッチング装置のチャンバー部に使用したところ、従来の弗素系弾性体にシリカ微粉末を配合した封止材用組成物から作られた封止材を使用した場合よりも点検補修の期間が 3 倍以上に伸びた。

また、実施例 2 および実施例 3 の封止材は、実施例 1 の封止材と比較して、1-20mTorr(0.133-2.667Pa)の低圧力の状態で 10^{11} - 10^{12} イオン/cm³ の高密度プラズマが発生している環境下においても点検補修の期間が 3 倍以上に伸びた。

なお、ポリテトラフルオロエチレン（平均粒子径 10 μm ）を 5重量%または50重量%配合する以外は実施例1と同一の条件で封止材を作製したところ、実施例1と同様の結果が得られた。また、ポリテトラフルオロエチレンの平均粒子径を 0.2 μm または 50 μm とする以外は実施例1と同一の条件で封止材を作製したところ、実施例1と同様の結果が得られた。

一方、比較例1においては、溶出金属分は実施例1と同等であったが、プラズマエッチング装置に使用したところ、クラックが入るとともに導電性であり使用ができなかった。比較例3は、金属バリウムおよび金属ケイ素の溶出が認められ、またプラズマエッチング装置に使用したところ、実施例1の封止材を使用した場合よりも点検補修の期間が 1/3未満となった。その結果、半導体装置や液晶表示装置等の製品歩留まりも低下した。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の封止材用組成物は、半導体分野や液晶分野などにおける装置の封止材用として有用であり、ULSIやVLSI、TFTLCD基板などの品質向上に寄与する。

また、本発明のエッチング装置用封止材は、エッチング装置の点検補修の時期が極めて短くなり、半導体デバイスや液晶基板の製品歩留まりが向上する。

請求の範囲

1. フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導された繰返し単位を主成分とする弗素系弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50重量%配合してなる封止材用組成物であって、前記組成物を加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下であることを特徴とする封止材用組成物。
2. 請求の範囲第 1 項記載の封止材用組成物において、前記弗素系弾性体は、テトラフルオロエチレンから誘導された繰返し単位と、パーフルオロアルキルビニルエーテルから誘導された繰返し単位と、テトラフルオロエチレンを除いたフルオロオレフィンまたはオレフィンから誘導された繰返し単位とからなることを特徴とする封止材用組成物。
3. 請求の範囲第 1 項記載の封止材用組成物において、前記弗素系樹脂微粉末は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルコキシとの共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリ弗化ビニルおよびビニリデンフルオライド系共重合体の中から選ばれた少なくとも一つの弗素系樹脂であり、この弗素系樹脂の平均粒子径は 0.2~ 50 μm であることを特徴とする封止材用組成物。
4. フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとから誘導された繰返し単位を主成分とする弗素系弾性体に、弗素樹脂微粉末を 5~50重量%配合し、加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下である封止材用組成物を成型して得られることを特徴とするエッチング装置用封止材。
5. 請求の範囲第 4 項記載のエッチング装置用封止材において、硬さが 50 ~ 90 °であることを特徴とするエッチング装置用封止材。
6. フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導された繰返し単位を主成分とする弗素系弾性体 100重量部と、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重

合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフルオロシリコン重合体から選ばれた少なくとも一つの重合体 5~200 重量部とを混合してなる弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50重量%配合してなる封止材用組成物。

7. 請求の範囲第6項記載の封止材用組成物において、該組成物を加硫後の溶出金属分が 8ppb 以下であることを特徴とする封止材用組成物。

8. 請求の範囲第6項または第7項記載の封止材用組成物において、前記弗素系樹脂微粉末は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルコキシとの共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリ弗化ビニルおよびビニリデンフルオライド系共重合体の中から選ばれた少なくとも一つの弗素系樹脂であり、この弗素系樹脂の平均粒子径は 0.2~ 50 μm であることを特徴とする封止材用組成物。

9. フルオロオレフィンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとからそれぞれ誘導された繰返し単位を主成分とする弗素系弾性体 100重量部と、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体から選ばれた少なくとも一つの共重合体またはフルオロシリコン重合体 5~200 重量部とを混合してなる弾性体に、弗素系樹脂微粉末を 5~50重量%配合してなる封止材用組成物を成型して得られることを特徴とするエッチング装置用封止材。

10. 請求の範囲第9項記載のエッチング装置用封止材において、硬さが 50 ~ 90 °であることを特徴とするエッチング装置用封止材。

11. 請求の範囲第9項記載のエッチング装置用封止材において、溶出金属分が 8ppb 以下であることを特徴とするエッチング装置用封止材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L27/12, 29/10, 83/08, C09K3/10, H01L21/302, G02F1/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L27/00-27/24, 29/00-29/14, 83/00-83/16,
C09K3/10-3/12, H01L21/302, G02F1/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-81609, B2 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), December 24, 1992 (24. 12. 92), Claim & US, 4529784, A	1 - 11
A	JP, 5-63482, B2 (Daikin Industries, Ltd.), September 10, 1993 (10. 09. 93), Claim & US, 5001278, A	1 - 11
A	JP, 2-261850, A (Nippon Valqur Industries, Ltd.), October 24, 1990 (24. 10. 90), Claim (Family: none)	1 - 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 18, 1996 (18. 11. 96)

Date of mailing of the international search report

November 26, 1996 (26. 11. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C08L27/12, 29/10, 83/08, C09K3/10, H01L21/302, G02F1/13		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C08L27/00-27/24, 29/00-29/14, 83/00-83/16, C09K3/10-3/12, H01L21/302, G02F1/13		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-81609, B2 (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 24. 12月. 1992 (24. 12. 92), 特許請求の範囲 & US, 4529784, A	1-11
A	JP, 5-63482, B2 (ダイキン工業株式会社) 10. 9月. 1993 (10. 09. 93), 特許請求の範囲 & US, 5001278, A	1-11
A	JP, 2-261850, A (日本バルカー工業株式会社) 24. 10月. 1990 (24. 10. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 11. 96	国際調査報告の発送日 26. 11. 96	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 一色 由美子 印	4 J 7537
電話番号 03-3581-1101 内線 3458		